







**MULTILAYER CIRCUIT BOARD HAVING MICROPOROUS LAYERS AND
PROCESS FOR MAKING SAME****Publication number:** JP4504332 (T)**Publication date:** 1992-07-30**Inventor(s):****Applicant(s):****Classification:**

- international: *H05K3/40; H05K3/18; H05K3/46; H05K3/00; H05K3/38;
H05K3/40; H05K3/18; H05K3/46; H05K3/00; H05K3/38; (IPC1-
7): H05K3/18; H05K3/40; H05K3/46*

- European: H05K3/46C3; H05K3/46C5

Application number: JP19900515694 19901029**Priority number(s):** US19890429139 19891030**Also published as:**

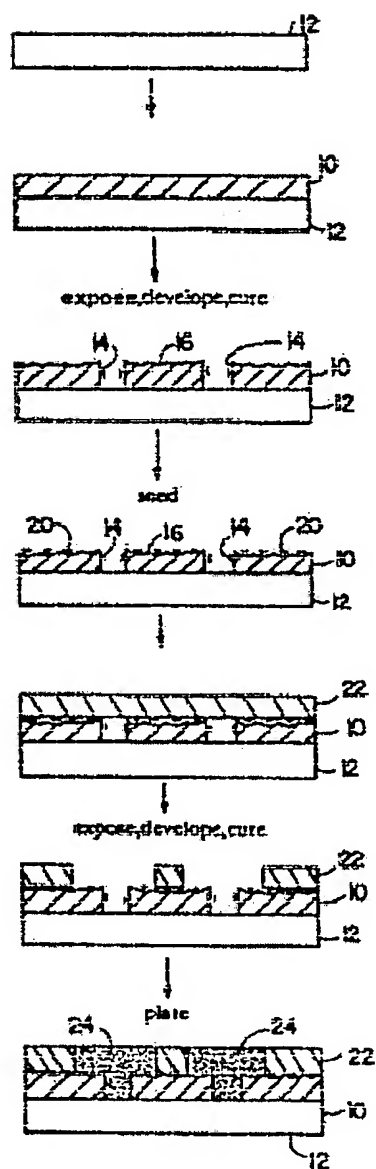
 WO9106423 (A1)
 EP0451254 (A1)
 EP0451254 (A4)
 EP0451254 (B1)
 DE69024347 (T2)
 CA2028710 (A1)

<< less

Abstract not available for JP 4504332 (T)

Abstract of corresponding document: **WO 9106423 (A1)**

A microporous photoprocessable, moderately hydrophilic material (10) on which metal (24) can be deposited directly using electroless plating techniques, and its use in preparing printed wiring boards and circuit components.



⑫ 公表特許公報(A)

平4-504332

⑬ 公表 平成4年(1992)7月30日

⑭ Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	審査請求	未請求	
H 05 K 3/40	K	6736-4E	予備審査請求	未請求	部門(区分) 7(2)
// H 05 K 3/46	N	6921-4E			
	A	6736-4E			

(全 7 頁)

⑮ 発明の名称 ミクロ孔の層を有する多層回路板及びその製造方法

⑯ 特 願 平2-515694
⑰ 出 願 平2(1990)10月29日⑱ 翻訳文提出日 平3(1991)6月28日
⑲ 国際出願 PCT/US90/06273
⑳ 国際公開番号 WO91/06423
㉑ 国際公開日 平3(1991)5月16日

優先権主張 ㉒ 1989年10月30日 ㉓ 米国(U S) ㉔ 429,139

㉕ 発 明 者 グランドモント、ポール・イー アメリカ合衆国ロード・アイランド州02864、カンバーランド、サークルデール・ドライブ 38
㉖ 出 願 人 ザ・フォックスボロ・カンパニー アメリカ合衆国マサチューセッツ州02035、フォックスボロ、コマーシャル・ストリート 33、パテント・デパートメント 187 (ビー52-1 ジェイ)

㉗ 代 理 人 弁理士 湯浅 恭三 外6名

㉘ 指 定 国 A T(広域特許), B E(広域特許), C H(広域特許), D E(広域特許), D K(広域特許), E S(広域特許), F R(広域特許), G B(広域特許), G R(広域特許), I T(広域特許), J P, K R, L U(広域特許), N L(広域特許), S E(広域特許)

最終頁に続く

請 求 の 範 囲

1. 第一材料で製造される回路層と前記第一材料とは異なる第二材料で製造されるバイア層とからなるプリント配線板。
2. 前記のバイア層が硬化したミクロ孔質のフォトリソマーである請求の範囲第1項のプリント配線板。
3. 前記のフォトリソマーが適度に親水性である請求の範囲第2項のプリント配線板。
4. 前記の親水性フォトリソマーの濡れ張力が少なくとも52ダイン/cmである請求の範囲第3項のプリント配線板。
5. 前記のフォトリソマーのミクロ孔がフラクタルミクロ孔である請求の範囲第2項のプリント配線板。
6. 前記のフォトリソマーが、エチレン性不飽和モノマー、化学線により活性化可能な重合開始剤、一以上の予備形成された水溶性のポリマー結合材及び化学線透過性の無機フィラー粒子の重合生成物である請求の範囲第2項のプリント配線板。
7. 前記のフィラーが前記結合材に化学的に結合されている請求の範囲第6項のプリント配線板。
8. 前記のバイア層が、感光層により分離された二層の硬化したミクロ孔質のフォトリソマー層である請求の範囲第1項のプリント配線板。
9. 前記の感光層が、前記フォトリソマーに接合可能で、前記フォトリソマーの屈折率に実質的に一致する屈折率を有する材料からなる請求の範囲第8項のプリント配線板。
10. 前記フォトリソマーの最上層の厚みが、前記フォトリソマー中のミクロ孔の直径よりも小さい請求の範囲第8項のプリント配線板。
11. 前記のミクロ孔質フォトリソマーが、エチレン性不飽和モノマー、化学線により活性化可能な重合開始剤、一以上の予備形成された水溶性のポリマー結合材及び化学線透過性の無機フィラー粒子の重合生成物である請求の範囲第8項のプリント配線板。

12. 前記のフィラーが前記結合材に化学的に結合されている請求の範囲第9項のプリント配線板。
13. 前記の回路層が硬化した適度に疎水性のフォトリソマーである請求の範囲第1項のプリント配線板。
14. 前記の疎水性フォトリソマーの濡れ張力が40ダイン/cm未満である請求の範囲第13項のプリント配線板。
15. 前記の疎水性フォトリソマーが、ビスフェノールAエポキシモノマーの半アクリロイルエステルであるモノマー、化学線により活性化可能な重合開始剤、酸性基を実質的に含まない一以上の予備形成されたエラストマー質ポリマー結合材の重合生成物である請求の範囲第13項のプリント配線板。
16. 前記の疎水性フォトリソマーがアクリル化ウレタンを更に含有する請求の範囲第15項のプリント配線板。
17. 光処理可能な材料からミクロ孔質のバイア層を形成する工程;
前記バイア層上に回路層を形成する工程;及び
前記のバイア層及び回路層を、金属メッキ溶液に露出された前記バイア層の部分上には金属を沈着させるのに十分であるが、前記回路層上には沈着させない反応条件下で前記メッキ溶液に接触させる工程;
からなるプリント配線板を調製する方法。
18. 前記バイア層を反応性カップリング剤で処理して、前記のカップリング剤を前記バイア層の表面に化学的に結合させる請求の範囲第17項の方法。
19. 前記のカップリング剤が、有機チタン酸エステル、有機ジルコン酸エステル、有機シラン又はそれらの組み合わせ物である請求の範囲第18項の方法。
20. 前記のカップリング剤が、前記バイア層の露出された部分上に金属を沈着させる触媒作用を行うことができるものである請求の範囲第18項の方法。
21. 前記のバイア層が適度に親水性の光処理可能な材料であり、かつ、前記の回路層が適度に疎水性の光処理可能な材料である請求の範囲第17項の方法。
22. 前記の親水性の光処理可能な材料の濡れ張力が、少なくとも52ダイン/cmである請求の範囲第21項の方法。

23. 前記の水溶性の光処理可能な材料の層の張力が、40ダイン/cm未満である請求の範囲第21項の方法。
24. 前記のマイクロ孔質バリア層を形成する前記の光処理可能な材料が、エチレン性不飽和モノマー、化学線により活性化可能な重合開始剤、一以上の予備形成された水溶性のポリマー結合材及び化学線透過性の無機フィラー粒子を含んで成る請求の範囲第17項の方法。
25. 前記フィラー粒子が前記結合材に化学的に結合されている請求の範囲第24項の方法。
26. 前記のフィラーが、触媒で破壊されている請求の範囲第24項の方法。
27. 前記の回路層が、ビスフェノールAエポキシモノマーの半アクリロイルエステルであるモノマー、化学線により活性化可能な重合開始剤及び酸性基を實質的に含まない一以上の予備形成されたエラストマー質ポリマー結合材の重合生成物である請求の範囲第17項の方法。
28. 前記の回路層が、ビスフェノールAエポキシモノマーの半アクリロイルエステルであるモノマー、化学線により活性化可能な重合開始剤及び酸性基を實質的に含まない一以上の予備形成されたエラストマー質ポリマー結合材の重合生成物からなり、かつ、前記のマイクロ孔質バリア層を形成する前記の光処理可能な材料が、エチレン性不飽和モノマー、化学線により活性化可能な重合開始剤、一以上の予備形成された水溶性のポリマー結合材及び化学線透過性の無機フィラー粒子を含む請求の範囲第17項の方法。
29. 前記マイクロ孔質バリア層を形成する前記の光処理可能な層内で、前記フィラーが前記結合材に化学的に結合されている請求の範囲第28項の方法。
30. 前記の回路層がアクリル化クレタンを更に含有する請求の範囲第28項の方法。
31. 前記の回路層の形成前に、前記バリア層の全体に触媒粒子を覆付けする請求の範囲第17項の方法。
32. 前記回路層の形成後に、前記バリア層に触媒粒子を選択的に覆付けする請求の範囲第17項の方法。

活性化させること；

前記フィルムを現像すること；

インシチュマスクとして前記フィルム内の現像された画像を通して、前記の光処理可能な材料を露光すること；及び

前記の光処理可能な材料の露光域を現像して前記のマイクロ孔を形成すること；

によりマイクロ孔を前記のバリア層内に形成する請求の範囲第17項の方法。

41. ドットが5乃至30ミクロンの範囲の直径を有し、その中心間距離が12乃至60ミクロンの範囲にある請求の範囲第40項の方法。
42. 前記のパターンが、露光及び現像により前記の光処理可能な材料内にバリアとマイクロ孔とを同時に形成するようなバリアパターンを更に含む請求の範囲第40項の方法。
43. 請求の範囲第17項の方法に従って調製されるプリント配線板。

33. 前記マイクロ孔が、フラクタルマイクロ孔である請求の範囲第17項の方法。
34. 前記のバリア層が、織布層により分離された二層のマイクロ孔質の光処理可能な材料層である請求の範囲第17項の方法。
35. 前記の織布が、前記の光処理可能な材料に接合可能であって、前記の光処理可能な材料の屈折率に實質的に一致する屈折率を有する材料からなる請求の範囲第34項の方法。
36. 前記の光処理可能な材料の最上層の厚みが、前記材料内に形成されるマイクロ孔の直径よりも小である請求の範囲第34項の方法。
37. 前記の光処理可能な材料の上に複数のドットを有するマスクを載せること、但し前記ドットの直径は所定の径を有するマイクロ孔を形成するよう選択される；
前記マスクを通して前記の光処理可能な材料を化学線露光に露光すること；
及び

前記の光処理可能な材料の露光域を現像して前記のマイクロ孔を形成すること；

によりマイクロ孔を前記のバリア層内に形成する請求の範囲第17項の方法。

38. ドットが5乃至30ミクロンの範囲の直径を有し、その中心間距離が12乃至60ミクロンの範囲にある請求の範囲第37項の方法。
39. 前記マスクが、露光及び現像により前記の光処理可能な材料中にバリアとマイクロ孔とを同時に形成するようなバリアパターンを更に含む請求の範囲第37項の方法。
40. 複数のドットを含むデジタル表現のパターンを準備すること、但し前記ドットの直径は所定の径を有するマイクロ孔を形成するよう選択される；

前記の光処理可能な材料に、前記の光処理可能な材料とは異なるエネルギーのスペクトルに感光するか、或いは同じエネルギーのスペクトルに対しては応答的な感光性を有する未露光、未現像の画像形成性写真フィルムの層を貼り付けること；

前記デジタル表現により制御される自動フォトリソで前記フィルムを選択的に露光し、下層の光処理可能な材料には影響を与えずに、前記フィルムを

明 細 書

マイクロ孔の層を有する多層回路板及びその製造方法

発 明 の 背 景

本発明は、プリント配線板と電気的コンポーネントの製造に関する。

プリント配線板（Printed Wiring Board → PWB）は、全ゆる種類の電子装置で幾つかの必要不可欠な機能を発揮する。第一に、個々の電気的コンポーネント例えば特殊包装を施された異種回路、抵抗等を平らで通常の頑丈なカード様の板の上に搭載又は保持する。すなわち、PWBはコンポーネントの単一の機械的支持体として機能する。第二に、板面上に化学的エッチング又はメッキで導体パターンを形成してコンポーネント間に所望の電気接続を形成する。更に、PWBは高電力コンポーネント又は熱に感受性をもつコンポーネントのヒートシンクとして機能する域も有する。

集積回路の使用が盛んになるにつれ、コンポーネント間をより高密度で接続するため両面PWBを必要とするようになった。配線板の裏面上に導体パターンを形成して追加の相互接続を行うのである。この傾向は更に拡大し、多層PWBと称される相互接続した多層板が出現するに至った。層から層への接続は、代表的には、メッキしたスルホールによりなされる。

導体パターンは、サブトラクティブ法又はアディティブ法の何れかを用いて形成することができる。代表的なサブトラクティブ法では、フォトレジスト層を銅箔クラッドエポキシガラス繊維基板の銅箔部分に塗付し、ステンシル様フィルム原図マスクを通して紫外線を露光することによりパターンを形成する。すると、フォトレジストの露光域は重合し、露光されなかった未重合域は現像剤溶液にて除去され、残った重合フォトレジストの保護バリアーの下に所望の導体パターンを有する銅域が残存する。次に露出した銅を電気メッキし、或いはエッチング除去（すなわち「サブトラクト」）し、残ったフォトレジストを取り除くこと導体パターンが現れるのである。

導体パターンを形成するためのアディティブ法は、絶縁基板、代表的にはガラスエポキシから出発し、その全体に基板上で金属メッキを開始させ得る触媒を分散させる。代表的触媒はパラジウム-ベースの材料である。この触媒作

用を有する基板は、「フルアディティブなベース材料」と称されるが、それにフォトレジストを被覆し、前述のようにフォトレジストをパターン化する。未重合レジストを洗い出した後に形成されるフォトレジストを貫く穴に引き続き無電解メッキ技術を用いて金属を充填する。導体は、エッチングのような削減(サブトラクション)ではなく、金属の付加により形成されるので、この方法は「アディティブ法」と称される。

メッキ金属と基板との接着をよくするため、フォトレジストを塗付する前に触媒的接着剤(catalytic adhesive)を基板に被覆することが代表的である。この接着剤は、通常、メッキ触媒とゴムコロイド懸濁物との樹脂ブレンドである。この接着剤を強いエッチング剤で処理すると、エッチング剤は主にゴムを攻撃し、そのほとんど全部をエッチングする。この処理の結果、接着剤中に触媒のマイクロ孔が形成され、そのためメッキされた金属と基板表面との接着が促進される。

前記のフルアディティブなベース材料に加えて、同じく接着剤を被覆したセミアディティブなベース材料を基板材料として用いることもできる。セミアディティブな材料とその接着剤は、共に分散された触媒を含んでいない。これらの材料に前述のようなマイクロ孔を与え、それを触媒前駆体を含む溶液に浸漬する。この前駆体は、その後、活性化されてメッキ機作用の触媒部位を露出する。

発 明 の 概 要

一般的に述べて、本発明の第一の特徴は、触媒を覆付けした光処理可能な適度に親水性の材料を含む組成物である。好適実施態様では、この材料の濡れ張力(親水性/疎水性の尺度)は、ASTM D2578-67に記載の方法で測定して52ダイン/cm以上である。この好適材料はエチレン性不飽和モノマー、化学線により活性化可能な重合開始剤、一以上の予備形成された水溶性のポリマー結合法及び化学線透過性の無機フィラー粒子(結合法に結合されていることが好ましい)を含有する。この材料は、フィラー粒子を触媒で被覆することにより、或いは細分割されたパラジウム又は塩化パラジウムの触媒の種(seed)を添加することにより覆付けされていることが好ましい。

本発明の第二の特徴は、第一材料製の回路層及び第一材料とは異なる第二材料

製のバリア層(via layer)を含むプリント配線板である。好適実施態様では、このバリア層は硬化したマイクロ孔質のフォトポリマー(photopolymer)を包含し、フォトポリマーは適度に親水性(濡れ張力が52ダイン/cm以上)のもの、例えばエチレン性不飽和モノマー、化学線により活性化可能な重合開始剤、一以上の予備形成された水溶性ポリマー結合法及び該結合法に化学結合した化学線に透明な無機フィラー粒子の重合生成物である。マイクロ孔はフラクタル(fractal)なマイクロ孔であることが好ましい。

別の好適バリア層は、織布層により分離された二層の硬化マイクロ孔質フォトポリマーを含む層である。この織布は、フォトポリマーに結合できて、屈折率がフォトポリマーのそれに実質的に匹敵するものが好ましい。フォトポリマーの上層の厚みは、マイクロ孔の直径よりも小なることが好ましい。

プリント配線板の回路層は、好ましくは、濡れ張力が40ダイン/cm未満の硬化した適度に疎水性のフォトポリマーを包含する。好適フォトポリマーには、ビスフェノールAエポキシモノマーの半アクリロイルエステルなるモノマー、化学線により活性化可能な重合開始剤及び実質的に酸性基を含まない一以上の予備形成されたエラストマー質ポリマー結合法の重合生成物がある。このフォトポリマーはアクリル化ウレタン(acrylated urethane)を含有するものも好適である。

本発明の第三の特徴は、下記の工程を含む前記プリント配線板(並びにバリア層及び回路層が同一材料出で出来ている配線板)を調製する方法である。すなわち、光処理可能な材料からマイクロ孔質のバリア層を形成する工程;バリア層に回路層を形成する工程;及びバリア層のメッキ溶液に露出された部分上に金属を沈着させる(但し回路層には沈着させない)ために十分な反応条件下にバリア層と回路層とを金属メッキ溶液に接触させる工程を包含する方法である。

好適実施態様では、回路層の形成前に金属メッキを開始できる触媒粒子でバリア層を全体的に覆付け(auss-seed)するか或いは回路層の形成後に触媒粒子で選択的に覆付けする。バリア層を形成する光処理可能な材料がフィラー粒子を含む場合には、マイクロ孔の形成前にフィラー粒子に触媒を被覆して覆付けを行う。

バリア層にマイクロ孔を形成する一好適方法は、光処理可能な材料上に複数のドッ

させる工程を包含する無電解メッキ法である。

一好適実施態様では、基板上に堆積した光処理可能な材料層にマイクロ孔を形成すること;次に、金属メッキを開始できる触媒を該層に覆付けすることにより触媒的に活性化された層を調製する。別の好適実施態様では、光処理可能な材料に触媒を添入し、引き続き該材料にマイクロ孔を形成して触媒的に活性化された層を調製する、マイクロ孔の形成に好適な光処理可能な材料及び方法は、前述の通りである。

本発明の第五の特徴は、無電解メッキ法であって、光処理可能な材料の表面を反応性カップリング剤で処理して光処理可能な材料をカップリング剤に化学結合させる工程;及び光処理可能な材料のメッキ溶液に露出された部分上に金属を沈着させるために十分な反応条件下で光処理可能な材料を金属メッキ溶液で処理する工程を含む無電解メッキ法である。好適なカップリング剤は前述の通りである。

本発明は、マイクロ孔質の光処理可能な材料から製作した回路コンポーネント(例えばインダクタ)もその特徴とする。

本発明は、金属メッキがバリア層にしっかりと選択的に接着し、回路層の表面には接着しないプリント配線板を提供するものである。バリア層にマイクロ孔質の光処理可能な材料を使用すると、金属が該材料上に直接メッキされ、かつ、露性のため環境上も危険な強いエッチング剤で処理しなければならぬような特殊接着剤を必要としないので、配線板の製造が簡単且つ安全になる。更には、メッキ浴汚染やエッチング剤の使用に係わる既にメッキされた金属のエッチングが回避されるので、多層板の製作が可能である。マイクロ孔質の材料で製造したデバイスでは軽量かつ効率的である。

本発明のその他の特徴及び利点は、以下の好適実施態様の説明及び請求の範囲から明らかであろう。

好 適 実 施 態 様 の 説 明

先ず図面を簡単に説明する。

図1は、全体覆付け法を用いて製作する多層プリント配線板の逐次構成を示す概略断面図である。

トを有するマスクを載せる工程、但し、そのドットの径は予定径のマイクロ孔を形成するよう選択される;光処理可能な材料にマスクを通して化学線露光を露光する工程;及び光処理可能な材料の露光域を現像してマイクロ孔を形成する工程に係わる。このドットは直径が5乃至30ミクロン、中心間距離が12乃至60ミクロンであることが好ましい。マスクは、バリアパターンを含み、その上で露光及び現像工程に付す光処理可能な材料中にバリアとマイクロ孔を同時に形成するものが更に好ましい。

マイクロ孔を形成するための第二の好適方法は、複数のドットを含むデジタル表現パターンを準備する工程、但し前記ドットの径は予定径のマイクロ孔を形成するよう選択される;光処理可能な材料とは異なるエネルギーのスペクトルに対して感光性を持つ、或いは同一エネルギーのスペクトルに対しては応答的(differentiable)な感光性を持つ未露光、未現像の写真フィルム層を光処理可能な材料に当てる工程;デジタル表現により制御される自動フォトリソで該フィルムを選択的に露光し、下の光処理可能な材料に影響を与えずに該フィルム活性化する工程;該フィルムを現像する工程;インシティユ(in-situ)マスクとして該フィルムに現像された像を通して光処理可能な材料を露光すること;及び光処理可能な材料の露光域を現像してマイクロ孔を形成する工程に係わる。前述のように、各ドットの径は約5ミクロンであることが好ましい。このパターンは、画像形成及び現像工程に付す光処理可能な材料中にバリアとマイクロ孔を同時に形成するようなバリアパターンを更に含むことが好ましい。

その他の好適実施態様では、バリア層を反応性カップリング剤で処理して、それをバリア層の表面に化学結合させる。好適カップリング剤には、有機チタン酸エステル、有機ジルコニウム酸エステル及び有機シランがあり、単独又は互いに組み合わせて使用される。このカップリング剤は、バリア層の露出部分上への金属沈着の触媒作用を果たし得るものが好ましい。

本発明の第四の特徴は、無電解メッキ法であって、基板上に堆積したマイクロ孔質の光処理可能な材料の触媒的に活性化された層を、層のメッキ溶液に露出された部分上に金属を沈着させるために十分な反応条件下で、金属メッキ溶液に接触

図2は、フラクタルマイクロ孔の断面図である。

図3は、選択的層付け法を用いて製作する多層プリント配線板の逐次構成を示す概略断面図である。

図4は、織ったメッシュを二層の光処理可能な材料間に挿入したマイクロ孔質材料の断面図である。

詳細な説明

図1を参照する。全体層付け法を用いて代表的な片面プリント配線板(PWB)を構成する際の第一工程は、厚さ約38ミクロン(0.0015インチ)の光処理可能な材料の層10を厚さ約1.57mm(0.062インチ)の銅版12上に熱ロール積層する工程である。好適な光処理可能な材料は、テクル(Tecle)等のヨーロッパ特許出願第87113013.4号(1988年3月16日公告)に開示されているような水処理可能で過度に親水性の光重合可能なドライフィルム組成物であり、該特許を引用する。この組成物は、エチレン性不飽和モノマー、化学線により活性化可能な開始剤、一以上の予備形成された水溶性のポリマー結合材及び該結合材に化学的に結合された化学線透過性の無機材料粒子から構成される。この組成物の層れ強力は、ASTM D2578-67で測定して52ダイン/cm以上(例えば52-56ダイン/cm)である。層れ強力は材料の親水性/疎水性の指標であって、層れ強力が高いほど材料の親水性は大である。

テクル等の特許に開示されているように、好適フィラーはシリカ、シリケート、アルミナ又は炭酸塩の粒子(又はその誘導物)であって粒子の95%以上が粒径0.1乃至15ミクロンである。好適結合材には、カーボセット(Carboset)525(メチルメタクリレート/エチルメタクリレート/アクリル酸)、ブレンデックス(Blendex)491、ルーサイト(Lucite)47 EFL、アンフオマー(Amphomer)両性ペンタポリマー(三級オクテール-アクリルアミド/メチルメタクリレート/ヒドロキシプロピルメタクリレート/三級ブチルアミノエチルメタクリレート/アクリル酸)アクリル結合材及びPPF E-90(ポリビニルピロリドン)がある。好適モノマーの例には、アクリレート、ジアクリレート及びトリアクリレートモノマー、例えばペンタエリスリトールトリアクリレート及びトリメチロールプロパントリア

クリレートがあり、単独で或いは互いに組み合わせて使用される。好適な開始剤は、紫外光により活性化可能なフリーラジカルを発生する付加重合開始剤、例えばベンゾフェノン、ミチラー(Wichler)のケトン、ジエチルヒドロキシラミン及び3-メルカプト-1,2,4-トリアゾールである。

レイク(Lake)等の米国特許第4,666,818号「レジストのパターン化方法」(本出願人に譲渡された)に記載の方法を用いて層10に一連のバヤとマイクロ孔を形成する。該米国特許の全体を引用する。この像形成法に従い、露け未露出・未現像の帯状の面ベース又はその他の光像形成可能なフィルム(図示していない)を層10上に配置する。このフィルムと層10とは、異なるエネルギーのスペクトルに感光するか、或いは単一スペクトルに対しては応答的感光性を示して、一方の露光が他方に影響しないようになっている。次に、コンピュータ支援設計システム(CAD)で駆動される白色光x-γフォトリソグラフィを用いてこのフィルムを露光し、グラウンドビョクアップのためのバヤパターン(各バヤ径は約0.127mm(0.005インチ)である)とマイクロ孔形成のための全域にわたる小ドットのパターンを形成する。実際のドットパターン(従ってマイクロ孔パターン)は、固定すべき最小標準寸法に基き選択される。25ミクロン以上の線に関しては、各ドットの径は5乃至10ミクロンであり、ドットは中心間隔約12-60ミクロンの規則的な間隔で配置されている。次に、露光されたフィルムを現像し、前記のパターンに従って層10の域を露光する。次に、これらの域に紫外(UV)光(365nm、約150ミリジュール/cm²)を露光する。UV露光したフィルムを剥ぎ取り、層10を40℃の炭酸ナトリウム-水和物1%溶液又は30℃の0.75%モノエタノールアミン溶液で1分間にわたるスプレー現像し、水洗・乾燥する。

この結果得られる層は、下方の銅基面支持体12まで達する一連の完全に洗い出されたバヤ孔14を有すると共に、フィルムドットを通して露光された層10の域に刻応する一連のマイクロ孔16を有する。各マイクロ孔は、約5-6ミクロンの深さまで洗い出される。各マイクロ孔内には一連の二次マイクロ孔18(図2)が存在する。この二次マイクロ孔は、現像時に未反応のフォトリソグラフィが洗い出され、かつ、フィラー粒子がマイクロ孔の壁に留まっている時に形成される。この結果得

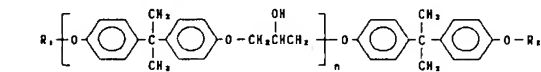
浄書(内容に変更なし)

られる「マイクロ孔内のマイクロ」構造はフラクタルマイクロ孔と称される。このマイクロ孔構造は露光時の光散乱からも生ずる。これらのマイクロ孔の最上面及び内面は、メッキの凹の触媒及びメッキ金属を層12に固定するための粗い凹凸のない表面を有する。

現像後、層10に0.5ジュール/cm²のU.V.を露光し、次に148.9℃(300°F)で1時間焼き付けた後、4-5ジュール/cm²の第二U.V.を露光する。この硬化法は、焼き付け(膨化を起こす)後に全U.V.で硬化させる方法、すなわちU.V.露光(膨れの抵抗となり、かつ、マイクロ孔を塞ぐ)の前に焼き付ける方法よりもマイクロ孔の一体性をより効果的に保持することが知見された。次に層10及び12により形成された複合構造物を一連の通常洗浄液及び触媒層付け溶液に浸漬し、ゆすぎ、乾燥を施してマイクロ孔内をメッキするための触媒の層20を沈着させる。

次に、過度に疎水性の光処理可能なドライフィルムの層を熱ロール積層することにより回路層22を形成する。この好適材料はジャーベイ(Gervay)のヨーロッパ特許出願第87117547.7号(1988年6月15日公告)に開示されており(該特許出願を引用する)、ビスフェノールAエポキシモノマーの半アクリロイルエステルなるモノマー、化学線により活性化可能な重合開始剤及び実質的に酸性基を含まない(例えば、組成物が70℃の温度に維持されたpH12の液、例えば「プリント回路ハンドブック(Printed Circuits Handbook)」第二版、クライド(Clyde F)・クーム(Coombs Jr.)編、マグローヒルブックカンパニー(McGraw-Hill Book Co.)1979年の第7-6頁に記載されているような無電解メッキ溶液組成物に耐え得るような酸性基の数が十分に少ない)一以上の予備形成されたエラストマー質ポリマー結合材から成る。この材料はアクリル化ウレタン並びに染料、顔料、フィラー及び無重合禁止剤を含有してもよい。この材料は、40ダイン/cm未満(例えば35-40ダイン/cm)の層れ強力を有する。

ジャーベイのヨーロッパ特許出願に開示されているように、好適モノマーは次式を有する



式中、R₁は $-(CH_2)_m-$ 、 $-\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2-$ 、

R₂は $-A-\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{R}_3)=\text{CH}_2-$ 、

R₃はH又は1乃至10炭素原子を有するアルキル基、

Aは $-(CH_2)_q-$ 、 $-O-$ 、又は

$-(CH_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{O})_r$ 、又は

$O-\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{R}_3)=\text{CH}_2-$ との結合であり、

m、q、r及びsは、独立に1乃至10の整数であり、nは0又は1乃至5の整数である。

好適結合剤には、「Hackh's Chemical Dictionary」第4版、グラント(J. Grant)編、マグローヒルブックカンパニー、1972年の第232頁に記載のエラストマーがある。この結合材は水不溶性であり、例えば室温4時間では水に溶けない。好適結合材の例には、メチルメタクリレート/ブタジエン/スチレン-ポリマー(例えば、ロームアンドハース社(Rohm and Haas)が販売するアクリロイド(Acryloid)BTA-IIIa及びBTA-IIIb2)がある。好適開始剤は、化学線により活性化可能なフリーラジカルを発生する付加重合開始剤であり、例えばベンゾフェノン、ミチラーのケトン、ジエチルヒドロキシラミン及び3-メルカプト-1,2,4-トリアゾールである。好適ウレタンには従来市販されている製品、例えばCKD-6700、

ケムホール (Chemol) 19-4827及びガフガード (Gafguard)-238があり、0乃至30重量部の量で存在する。

層22の厚みは約30.5ミクロン(0.0012インチ)である。所望の回路パターンとグラウンドビックアップパターンを有するマスクを層22の上に配置し、該マスクを通して約250ミリジュール/cm²のU.V.光に露光し、25℃約1分間にわたり1.1・1・1-トリクロロエタン中で現像する。現像後、層付けしたマイクロ孔層のところで回路パターンを完全に洗い出す。次に、層22を148.9℃(300°F)で30分間焼き付けた後、U.V.光(2.5ジュール/cm²、365nm)を投光露出(flood expose)して十分に硬化させる。

硬化後、所く調製された基板を通常の無電解銅メッキ浴内でストライクメッキする。このメッキ浴はメッキされたスルーホールに銅を沈着させるための広く使用されている型のものである。マイクロ孔層10上及びパイア内に約1.02-2.03ミクロン(40-80マイクロインチ)の銅を沈着させた後、基板を浴から取り出して、プリント配線板のフルアディティブメッキに広く使用されている型の全成分を含んだ高品質の無電解銅メッキ浴に移す。無電解銅沈着物24が回路層22の面と同じ高さまでメッキされ時に基板をメッキ浴から取り出す。基面層12からパイアが形成され、回路パターンで定められるように回路層22に接続される。

前記の方法を必要な回数繰り返し、所望数の回路層及びパイア層をもったプリント配線板を形成する。第二回路層は、回路パターンに従って、マイクロ孔質のパクレル (Yacrel) 層から第一回路層上の金属銅部域まで洗い出されたパイアを介して第一回路に相互接続する。

図3は、選択的層付け法を用いる多層プリント配線板の調製法を示すものである。この方法では、絶縁基板の一体部を形成せずに、触媒の種を別に添加する。選択的層付け法の利点は、導電性のアノードフィラメント形成が最小になるので、高温・高湿条件に露した際の基板の絶縁性保持が改善されることである。

図3を参照する。0.762mm(0.030インチ)のガラス-エポキシ非クラッド型FR-4基板にメッキスルーホール相互接続28にするための穴をドリルであける。このドリル穴の径は0.18乃至0.38mm(0.007乃至0.015インチ)である。次に基

孔孔内で触媒の種を沈着させる。パイア層が親水性であって(種の溶液が引き付けられる)回路層が疎水性なので(種の溶液を反発する)、触媒はマイクロ孔に選択的に沈着する。次に、この選択的に層付けされた基板をゆすぎ、メッキされたスルーホールに銅を沈着させるため広く使用されている型の無電解銅ストライク浴に浸漬する。スルーホール及び露出したマイクロ孔質の表面に約1.02-2.04ミクロン(40-80マイクロインチ)の銅がメッキされた後、基板を取り出してプリント回路板のフルアディティブメッキに広く使用されている型の高品質、全成分入り無電解銅メッキ浴に移す。適度に疎水性のフォトリソマーの表面の高さまで銅がメッキされた時に基板をとり出す。

前記の方法を必要な回数繰り返し、所望数の回路層及びパイア層をもったプリント配線板を形成する。外側の回路層は、回路パターンに従ってマイクロ孔質のパクレル層から洗い出されたパイアを介して内側の回路層に相互接続する。

その他にも請求の範囲に属する実施態様は存在する。

例えば図4を参照すると、細かく織った布36(例えばガラス繊維型)を二層のフォトリソマー(例えばテクル等の適度に親水性のフォトリソマー)38、40の間に挿入している。穴が光形成されて金属で満たされている場合には取るに足りないことであるが、この織布は処理時に覆われてなく、別個の強化を与えると共に金属メッキを一緒に沈着させるため触媒の種を固定する一様数の閉じ込め結合部位を与える。この織布は無膨張も調節し、従って配線板の破壊抵抗を高める。この織布は、脆と散乱を最小にするため、屈折率がフォトリソマーのそれに一致する接合可能な材料で製造することが好ましい。このフォトリソマー上層38の厚みは、U.V.露光及び現像により形成されるマイクロ孔の径よりも小であり、従って処理時にマイクロ孔が十分に洗い出されることが好ましい。こうすると、クロス織りの接合部位は、メッキのための露出が適正になる。

フォトリソマー層間に挿入する前に、織布の表面を還元剤たとえば塩化パラジウム又はコロイド状パラジウムの溶液で処理してもよい。この処理を触すと、メッキ過程の自動触媒となり、メッキ金属とフォトリソマー層との接合を卓越したものにする。

板26を洗浄・表面処理し、全体層付け法の場合には前記のテクル等の特許に開示された組成のフォトリソマー30を両面に熱ロール積層する(各層の厚みは約38ミクロン(0.0015インチ)である)。

次に全体層付け法に関して前述したような薄い絶縁フィルム又はその他の光像を形成できるフィルム(図示していない)を各フォトリソマー上に載せて、そのフィルムをCAD駆動のフォトリソグラフで露光した後、現像してドリル穴パターンと同一のパイアパターン及び全域にわたる小ドットを形成する。各ドットは径が約5ミクロン(0.0002インチ)であって、中心間距離約12ミクロン(0.0005インチ)の間隔で配される。次に、このフィルムを通してフォトリソマーにU.V.光(波長365nm、約150ミリジュール/cm²)を露光する。フィルムを取り除いた後、フォトリソマー層を40℃の1%炭酸ナトリウム水溶液又は30℃の0.75%モノエタノールアミン溶液で約1分間にわたリスプレー現像し、水洗・乾燥する。この結果得られるマイクロ孔質の表面は完全に洗い出されたパイア孔を有し、この孔は約5-6ミクロンの深さまで洗い出された径5-30ミクロンのマイクロ孔32を有する基板内でドリル穴の上に重ねられている。洗い出されたマイクロ孔の最上面及び内面は、全体層付け法に関して前述したようにマイクロ孔がフラクタルなマイクロ孔なので、細かい無光沢な表面を有する。次にフォトリソマー層に0.5ジュール/cm²のU.V.を露光し、148.9℃(300°F)で1時間にわたり焼き付けた後、4-5ジュール/cm²のU.V.を露光する。次の工程は、各フォトリソマー層に、全体層付け法の場合に前述したようなジャーベイト特許に開示の厚さ30ミクロン(0.0012インチ)の適度に疎水性の層34を熱ロール積層する。次に、これらの層の各面上に所望の回路パターン及びパイアビックアップパターンを有するマスクを載せ、そのマスクを通して365nm、約250ミリジュール/cm²のU.V.光を露光し、25℃の1.1・1・1-トリクロロエタンで約1分間にわたリスプレー現像する。現像により所望の回路パターン及びパイアビックアップパターンは下のマイクロ孔質表面まで完全に洗い出される。次に、この基板を148.9℃(300°F)で30分間焼き付けた後、その両面にU.V.光(365nm、2.5ジュール/cm²)を投光露出する。

U.V.投光露出のあと、基板を一邊の洗浄液及び触媒付加溶液に浸漬して、ミク

全体層付け法や選択的層付け法を用いる代わりに、マイクロ孔形成前の光処理可能材料の初期製作時に、マイクロ孔質の光処理可能材料のフィラー粒子に触媒を被覆することができる。

マイクロ孔とパイアは、絶縁の薄いフィルムと組み合わせるCAD駆動フォトリソグラフを用いる代わりに、パイアとマイクロ孔形成のための穴のパターンを有するマスクを通して光処理可能な材料を露光し、該材料中にマイクロ孔とパイアを形成することができる。同様に、マスクの代わりに絶縁の薄いフィルムと組み合わせるCAD駆動フォトリソグラフを使用し、回路層の像を形成することができる。

インダクタのような回路コンポーネントは、本出願人に譲渡されたウィリアムズ(Williams)の米国特許第4,873,757号、「多層電気コイル」に記載の方法を用いてマイクロ孔質材料から調製することができる。該特許の全体を引用する。

パイア層(マイクロ孔質であっても無くてもよい)に対するメッキ金属の接着は、最終硬化の前に反応性カップリング剤で層表面を処理することにより、例えばカップリング剤を現像液として使用することにより、或いは現像及びそれに続くゆすぎの後でパイア層をカップリング剤水溶液に浸漬することにより高めることもできる。それに続くU.V.硬化及び熱的硬化は、カップリング剤を表面に化学的に結合し、そこでカップリング剤は次の金属の接着を高めるよう作用する。このカップリング剤は、同時に金属メッキ用の触媒としても機能する。好適カップリング剤の例には、有機チタン酸エステル(例えば、デュポン社(DuPont)がタイザー(Tyzor)TE及びタイザーDEAとして市販しているチタントリエタノールアミン及びチタンジエタノールアミン)、有機ジルコニウム酸エステル(例えば、デュポン社がタイザー212として市販しているジルコニウムエチレンジアミン)及び有機シラン(例えば、ペトラークケミカルズ社(Petrarch Chemicals)がペトラークMS50及びAP750として市販しているメタクリロキシプロピルトリメトキシシラン及びアミノプロピルトリエトキシシラン)がある。

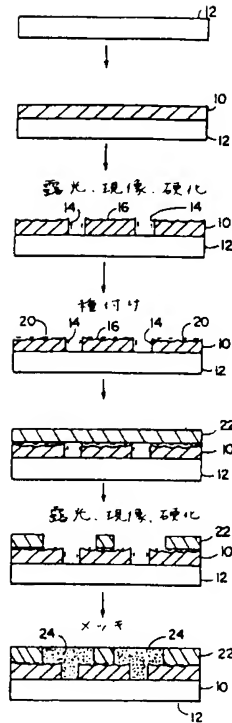


FIG. 1

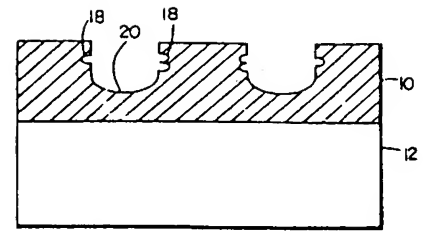


FIG. 2

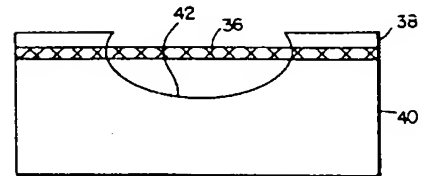


FIG. 4

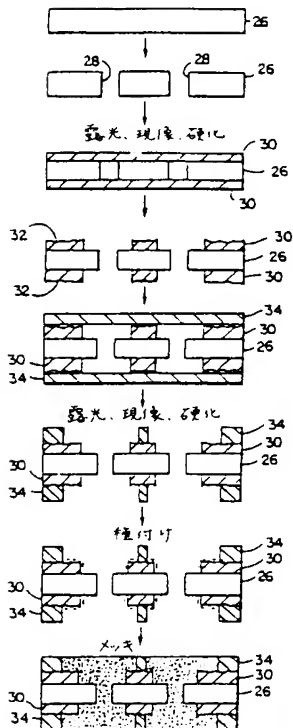


FIG. 3

手続補正書 (方式)

平成 4 年 4 月 2 / 日

特許庁長官 深 沢 亘 殿

1. 事件の表示

PCT/US90/06273

平成2年特許願第515694号

2. 発明の名称

ミクロ孔の層を有する多層回路板及びその製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所

名 称 ザ・フォックスボロ・カンパニー

4. 代 理 人

住 所 東京都千代田区大手町二丁目2番1号

新大手町ビル 206区

電 話 3270-6641~6646

氏 名 (2770) 井理士 湯 浅 恭 三

5. 補正命令の日付

平成 4 年 4 月 14 日 (発送日)

6. 補正の対象

(1) タイプ印書により浄書した明細書第9頁の翻訳文

7. 補正の内容

別紙の通り (尚、(1) の書面の内容には変更なし)



国際調査報告

International Application No. PCT/US90/06273

1. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <small>In general classification symbols, except multiple sub-classifications, are indicated by the International Patent Classification (IPC) or by both National Classification and IPC</small>		
IPC (5): 8329 3/00		
U.S. CL. 428/137, 209, 901; 430/313; 361/397		
2. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched:		Classification Symbology
U.S. 428/137, 209, 901; 430/313; 361/397		
Documentation Searched other than Minimum Documentation <small>(to the extent that such Documents are included in the Fields Searched)</small>		
3. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Explanation of Category "1" with references, where appropriate, of the relevant passages "2"	Reference to Class No. "3"
X Y	US. A. 4,283,243 (ANDREADES ET AL) 11 AUGUST 1981; See the entire document.	1-3 4-43
<p>* Some of categories of cited documents:</p> <p>"1" documents defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"2" prior documents but submitted on or after the international filing date</p> <p>"3" documents which may define aspects of the prior art which are not considered to be of particular relevance to the invention</p> <p>"4" documents referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"5" documents published prior to the international filing date but later than the priority date</p> <p>"6" other documents published after the international filing date of priority date and not in conflict with the invention but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"7" documents of particular relevance the claimed invention cannot be distinguished from or cannot be considered to involve an obvious step</p> <p>"8" documents of particular relevance the claimed invention is considered to involve an obvious step when the document is combined with one or more other such state of the art documents or with a person skilled in the art</p> <p>"9" document number of the same patent family</p>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of the International Search Report	
01 DECEMBER 1990	04 FEB 1991	
International Searching Authority	Examining/Authorizing Officer	
ISA/US	J. S. Ryan	

* Form PCT/ISA/210 (revised sheet) (May 1988)

第1頁の続き

⑦発明者 レイク, ハロルド

アメリカ合衆国マサチューセッツ州02067, シヤロン, ファイブ・カールトン・ロード (番地なし)

⑦発明者 アンダーソン, リチャード・エイ

アメリカ合衆国マサチューセッツ州02760, ノール・アトルボロー, ジョージ・ストリート 116